

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012900

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C30B 29/38  
H01L 21/20  
H01S 5/30

(21)Application number : 10-171276

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 18.06.1998

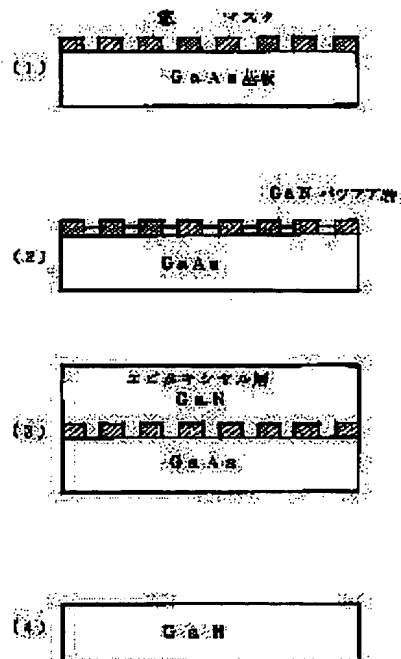
(72)Inventor : MOTOKI KENSAKU  
NISHIMOTO TATSUYA  
OKAHISA TAKUJI  
MATSUMOTO NAOKI

## (54) GaN SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a self-support GaN crystal having a possible wide area on a GaAs substrate by laying a mask having windows distributed with equal spacings on the GaAs substrate, forming a GaN layer on the masked part, and removing the GaAs substrate.

SOLUTION: An SiN layer is formed on a GaAs substrate, regularly distributed windows are bored through it, there are three kinds of windows: staggered dot window, <11-2> and <1-10> stripe windows. Using thus windowed SiN as a mask, a GaN buffer layer and epitaxial layer are formed. The GaAs substrate covered with the mask having periodical windows is set in an HVPE apparatus to deposit GaN on the substrate, thus forming a GaN buffer layer on the GaAs substrate, and GaN is epitaxially grown on the buffer layer through the windows, the substrate is etched off with aqua regia to form a crystal of GaN only, both sides are polished to form a GaN single crystal substrate, and this is a self-supporting film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12900

(P2000-12900A)

(43)公開日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\*(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C 4 G 0 7 7

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D 5 F 0 4 1

H 0 1 L 21/20

H 0 1 L 21/20

5 F 0 5 2

H 0 1 S 5/30

H 0 1 S 3/18

5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平10-171276

(22)出願日

平成10年6月18日(1998.6.18)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 元木 健作

兵庫県伊丹市尾陽北一丁目1番1号住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 西本 達也

兵庫県伊丹市尾陽北一丁目1番1号住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100079887

弁理士 川瀬 茂樹

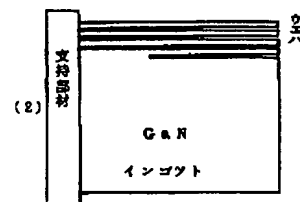
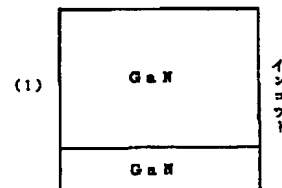
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 GaN単結晶基板及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 面積が広く反りが少なく自立できるGaN単結晶基板を提供すること。

【構成】 GaAs(111)基板の上に千鳥型窓やストライプ窓を有するマスクを形成し、HVPE法またはMOC法により低温でGaNバッファ層を形成し、HVPE法により高温でGaNエピタキシャル層を厚く形成し、GaAs基板を除去する。GaNの自立膜を種結晶としてHVPE法でGaNを厚付けしGaNインゴットを作る。これをスライサーによって切断して透明無色の反りの少ないGaNウエハを作る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20 mm以上の直径を有し、0.07 m以上の厚さを有し、自立している事を特徴とする GaN 単結晶基板。

【請求項 2】 無色透明である事を特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 3】 透明であるが、黄色、薄茶色、暗灰色を帯びていることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 4】 光の透過による吸収係数が波長 400 nm から 600 nm にわたり  $120 \text{ cm}^{-1}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 5】 固有内部応力が 7 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 6】 基板の曲率半径が 600 mm 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 7】 基板の撓み量が長さ 2 インチについて 0.55 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 8】  $As$  を  $10^{17} \text{ 個 cm}^{-3}$  以下含有することを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 9】 炭素を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 に記載の GaN 単結晶基板。

【請求項 10】 (111) GaAs 基板の上に [11-2] 方向に一定間隔をおいて並び [110] 方向には半ピッチずれた点状の窓を有するマスク又は [11-2] 方向に伸びるストライプ状の窓を有するマスク若しくは [110] 方向に伸びるストライプ状の窓を有するマスクを形成し、GaN パッファ層を設け、HVPE 法により GaN をエピタキシャル成長させ GaAs 基板を除去することを特徴とする GaN 単結晶基板の製造方法。

【請求項 11】 (111) GaAs 基板の上に [11-2] 方向に一定間隔をおいて並び [110] 方向には半ピッチずれた点状の窓を有するマスク又は [11-2] 方向に伸びるストライプ状の窓を有するマスク若しくは [110] 方向に伸びるストライプ状の窓を有するマスクを形成し、GaN パッファ層を設け、HVPE 法によって GaN をエピタキシャル成長させ、GaAs 基板を除去して GaN 基板を得て、その GaN 基板の上に HVPE 法によって GaN 単結晶をエピタキシャル成長せしめ、エピタキシャル成長した GaN インゴットから、切断又は劈開により分断することを特徴とする GaN 単結晶基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、III-V 族窒化物化合物半導体 (GaN 系) を用いた発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) など青色発光素子用の GaN 単結晶基板、およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図 1 は GaN 成長のための基板となりうる材料の GaN に対する格子定数と熱膨張率の比を示す。サファイヤ ( $Al_2O_3$ )、SiC、Si、GaAs、ZnO などが比較衡量される。窒化物系半導体発光デバイス或いは GaN 系発光デバイスは従来サファイヤ基板の上に GaN 薄膜などをエピタキシャル成長して作られていた。サファイヤ ( $Al_2O_3$ ) 基板は化学的に安定であるし耐熱性もある。GaN と格子定数は 16% 程度異なるもののパッファ層を形成することにより GaN がその上にエピタキシャル成長する。このような利点があるからサファイヤ基板を使う。GaN などの薄膜を付けたあとサファイヤ基板は付いたまま LED、LD として用いられる。つまりサファイヤと GaN の複合的な素子である。これは実用的な素子であって、サファイヤ基板上の GaN 系 LED は市販されている。また GaN 系 LD も近く市販されるだろうと言われている。

【0003】サファイヤと GaN の格子定数は食い違う。それにも拘らずサファイヤ基板上には実用的な GaN 素子が成長する。それは格子定数の緩和が滑らかに起こるからである。図 2 はサファイヤ上の GaN の膜厚と、格子定数変化の関係を示すグラフである。膜厚の変化に従って格子定数がゆっくりと変化してゆく。いまなお基板としてサファイヤがもっとも優れている。現在量産されているものは全て GaN/ $Al_2O_3$  構造を持つ。このような構造は例えば次の文献に説明されている。

特開平 5-183189 号

特開平 6-260680 号

【0004】ところがサファイヤ基板にもなお問題がある。サファイヤ基板上の GaN エピタキシャル層の欠陥密度は極めて高い。これは格子のミスマッチからくるのであろうか。なんと  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  もの欠陥密度がある。いわば欠陥だらけと言っても良い。しかしそれにも拘らず GaN LED は長寿命である。不思議な材料である。だから高密度欠陥というのは結晶学的には問題であろうが実際にはあまり問題でないとも言える。

【0005】しかしサファイヤにはもうひとつ機械的な難点がある。サファイヤ ( $Al_2O_3$ ) は化学的に安定で硬度が高い。化学的に安定ということは良いようであるがそうでもない。GaN を残し、基板だけをエッチング除去できない。最も困るのは劈開性がないということである。それに硬い。GaN/サファイヤ基板を LED チップに分割するときのダイシング加工が難しい。自然劈開がないから刃物状のものを押し当てて破壊切断する。破損することもあり歩留まりは低い。なお、GaN/サファイヤ基板から、サファイヤをポリッシュで除去して、実験した例が報告されている。

J. J. Appl. Phys. vol. 37, Part 2, No. 3B (1988), ppL309-L312

50 がいまだ実験室レベルのものである。

【0006】ダイシングを容易に行うためにSiCのような劈開性のある材料を基板にすることが考えられた。SiC基板GaN素子は例えば

Appl. Phys. Lett. vol. 71, No. 17 (1997)

に提案されている。しかしSiCにも問題がある。化学的に安定であり、作製のための処理温度が1500℃以上にもなる。SiC基板自体の製造が難しい。ために高価な基板となり、GaN発光素子がコスト高になる。実際にはSiCはGaN発光素子の基板として利用されていない。SiC/GaN素子は量産規模では製造されていない。

【0007】いずれにしても従来のGaN素子は、異種基板の上にGaNを成長させたもので基板を除去しないから、サファイヤが付いたままである。複合デバイスである。

【0008】基板上にGaNをエピタキシャル成長させるには基板を1000℃以上の高温に加熱しなければならない。このような高温でないと気相反応が起こらない。GaNなどのエピタキシャル層を成長させた後温度を下げると薄膜と基板との熱膨張係数の違いによる影響が現れる。熱膨張係数は温度の関数であって一定でない。だから簡単に比較はできないがあらましの比較をすると次のようである。GaNの熱膨張係数を1とすると、GaAsは約1.08倍、SiCは0.87倍、サファイヤは1.36倍の熱膨張係数を持つ。

【0009】薄膜、基板間の熱膨張係数の違いによる第1の問題は、GaN薄膜に熱応力が発生しGaN薄膜に欠陥やマイクロクラックなどが入ってしまう事である。熱膨張係数相違による第2の問題は、冷却時に反りが発生するという事である。ウエハーの全体が反りによる変形を受ける。第3の問題は大きい複合GaN基板ができないということである。サファイヤ基板上にGaNの薄膜を載せた複合物はGaN基板と言えない事はない。しかし薄膜・基板間に熱膨張係数の差による熱応力や反りが大きいために大型複合基板とすることができない。高々数mm角のGaN/サファイヤによるGaN複合体が報告されていただけである。とても工業的に利用可能な大きさでない。

【0010】振り返ってみれば、GaAsを基板として、GaNを成長させる試みが1970年代に精力的に推進された。GaAsとGaNの熱膨張率の差異はこれらの候補の中でもっとも小さい。熱膨張係数差が小さいので反りや欠陥も少ないはずである。しかしこれらの勇敢な試みはことごとく失敗に終わった。GaAsにうまくGaNが付かなかった。GaNが単結晶でないと欠陥密度が高すぎる、GaNが剥離するとかで、良質の複合GaN基板は作製できなかった。その理由ははっきりしない。いくつもの原因があったのであろう。ひとつには成長時の高温中でのGaAsのAsの蒸発や、NH<sub>3</sub>との反応のために、良いGaN結晶が成長できず、Ga

As基板上のGaN成長はほとんど有望視されていなかった。また格子定数がGaAsとGaNとでかなり違うからであろうか。GaNの格子定数を1とすると、GaAsは1.25である。約5/4も違う。SiCの格子定数は、1.03倍でGaNに近い値である。サファイヤの格子定数はGaNの0.86倍である。格子定数で言えばGaAsは、GaNに最も遠い。GaN/GaAsという複合デバイスはすでに20年も前に試みられ諦められた組み合わせであった。

10 【0011】現在も生き残っているのはGaN/サファイヤの素子だけである。であるからサファイヤ基板法をより純化する、というのがひとつの開発のあり方になろう。いくら転位密度が高くても良い、LEDは長寿命だといっても、転位密度が低ければもっと長寿命かもしれない。それに青色LEDはいまだ満足できる寿命でない。それはやはり高密度に存在する欠陥のせいかもしれない。サファイヤ基板でより低欠陥のGaNを成長させるという試みがさらになされる。

電子情報通信学会論文誌C-II, vol. J81-C-II, p58~64これはサファイヤ基板上にストライプ状(縞状)のマスクをつけその上にGaNを厚膜成長させたものである。縦縞(ストライプ)によって横方向には分離された面からGaNが成長しやがてストライプを越えて合体する。そのようなストライプ成長によって欠陥密度が大幅に減退したと報告している。欠陥密度が減ったのであれば一つの成果である。しかしサファイヤ基板上ストライプ成長法は他の問題に対して沈黙している。あくまでサファイヤ上の成長で、サファイヤ基板が付いたままである。頑固な無劈開の問題を解決していない。無劈開だからダイシング工程が難しく歩留まりが悪い。サファイヤが付いたままであるから熱膨張係数の差のため、GaN単結晶に転位、マイクロクラックが多数導入される。また反りが無視できない。反りのためウエハプロセスに不適である、という問題もある。

【0012】熱膨張係数の差、格子定数の差は異種材料を使う限り常につきまとう。最も理想的な基板はGaN基板である。なんといってもGaN基板である。しかし広いGaN基板が存在しない。ウエハーとして半導体製造工程に適するのは1インチ径以上、好ましくは2インチ径以上のものが必要である。けれどもそんな大きいGaN基板はない。

【0013】大型結晶を成長させるにはチョコラルスキー法、ブリッジマン法などがあるがいずれも原料融液から固体を凝固させる。融液から出発できるから大きい単結晶を製造することができる。しかしGaNは加熱しただけでは融液にならない。昇華して気体になってしまう。Gaに少量のGaNを添加して、数万気圧の超高压を掛け加熱してGa-GaN融液とすることはできる。しかし超高压にできる空間は極端に狭い。狭い空間で大きい結晶を作ることにはできない。大型の超高压装置を製造

するというのでは余りにコスト高になって現実的でない。大型結晶を製造する方法が適用できないから、これまで大型のGaN結晶ができず、GaN基板も存在しなかった。

【0014】GaN薄膜は薄膜成長法により作られる。これらはいずれも気相から固相への反応である。サファイヤ基板の上に、GaN薄膜を成長させるため以下の4つの方法が知られている。

1. HVPE法（ハイドライド気相成長法：Hydride Vapor Phase Epitaxy）
2. MOC法（有機金属塩化物気相成長法：metallorganic chloride method）
3. MOCVD法（有機金属CVD法：metallorganic chemical vapor deposition）
4. 昇華法

【0015】MOC法は、トリメチルガリウムTMGなどGaの有機金属と、HClガスをホットウオール型の炉内で反応させ一旦GaClを合成し、これと基板付近に流したアンモニアNH<sub>3</sub>と反応させ、加熱した基板の上にGaN薄膜を成長させるものである。実際には水素をキャリアガスとして、有機金属ガス、HClガスの輸送を行う。Ga原料として有機金属を用いるから炭素がGaNの中に不純物として混入する。炭素のために黄色を呈する。無色透明のGaN結晶を得ることは困難である。炭素のためにキャリア濃度（自由電子）が増加し、電子移動度が低下する。炭素のために電気特性も悪くなる。有機金属塩化物気相法は優れた方法であるが、なおこのような欠点がある。

【0016】MOCVD法はGaN薄膜成長法として最も頻用される。コールドウオール型の反応炉において、TMGなどGaの有機金属とアンモニアNH<sub>3</sub>を水素ガスとともに、加熱された基板上に吹き付ける。基板上でTMGとNH<sub>3</sub>が反応しGaN薄膜ができる。この方法は大量のガスを用いるので、原料ガス収率が低い。発光層のように薄い層を形成する場合には、大きな問題にならないかも知れない。しかし本願のように、厚いGaN基板を作ろうとするとこの問題は深刻な難点になる。またMOC法と同じように炭素混入の問題がある。黄色に着色する。電気特性がHVPE法はGa原料として金属Gaを使う。ホットウオール型反応炉にGa溜を設けGa金属を入れておく。Gaは融点が低いので30℃以上でGa融液になる。そこへ水素ガス、HClガスを吹き付けると、塩化ガリウムGaClができる。GaClがキャリアガスH<sub>2</sub>によって基板の付近へ運ばれ、アンモニアと反応してGaNが基板表面に堆積する。この方法は金属Gaを使い炭素を原料中に含まない。炭素が薄膜に混入しないから着色しない。電子移動度も低下しない、などの利点がある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】GaN発光素子を作製

する基板はGaN単結晶が最も適する。大型GaN基板がこれまで存在しなかった。基板にできるような広い面積をもち自立できるGaN結晶を提供することが本発明の第1の目的である。反りが無いGaN基板を提供する事が本発明の第2の目的である。炭素を含まず無色透明のGaN基板を提供する事が本発明の第3の目的である。但し成長条件によっては、蒸気圧の高いAsがGaN単結晶中に取り込まれて薄い茶色を呈する場合もある。GaN単結晶インゴットを製造しこれを薄く切断することによって複数のウェハーを製造する方法を提供する事が本発明の第4の目的である。

【0018】

【課題を解決するための手段】GaAs(111)単結晶基板の上に[11-2]方向に等間隔で並び[-110]方向にも等間隔で分布する窓を有するマスクをつけ、マスクの窓の部分に低温でGaNバッファ層を成長させ、ついで高温にしてGaN層をバッファ層の上とマスクの上にHVPE法によってエピタキシャル成長させ、GaAs基板を除去してGaN単結晶基板を製造する。これは1枚の基板を作る方法である。あるいはこの単結晶基板を種結晶として、さらにその上にGaNエピタキシャル層を厚く形成して、少なくとも10mmの厚みを有するGaNインゴットとし、これを切断或いは劈開して複数のGaN基板とする。これが本発明のGaN基板の製造方法である。GaAs基板は王水でエッチングすることによって除去できる。さらにGaNの表面は研磨して平滑にする。このように薄膜の製造方法であるエピタキシャル成長法を利用して大型結晶を作ってしまう。

【0019】本発明のGaN結晶の最大の特徴はその大きさにある。本発明ではGaN基板の直径は1インチ以上、好ましくは2インチ径以上とする。LEDなどの発光素子を工業的に低コストで製造するためにはGaN基板が広い方がよい。それで20mm角以上好ましくは1インチ(25mm)以上、さらに好ましくは2インチ以上とするのである。出発材料であるGaAs基板が広ければ大面積のGaN結晶を製造できる。

【0020】GaN基板の厚みは自立できハンドリングに不便がないようなものでなければならない。そのためには50μm～1mm程度がよい。1mmを越えても半導体素子を製造できるがウェハー自体の価格が高くなってしまふ。50μm以下の厚みだと自らの形状を保持できない。より好ましくは70μm～1mmという厚みである。

【0021】HVPE法を採用するのは、炭素が原料に含まれないようにするためである。炭素がGaNに含まれないから黄色に殆ど着色しない。炭素によって電子がキャリアとして加わり電子移動度を下げるということでもない。炭素が入らないからGaNは無色透明のウェハーになる。実際本発明のGaNウェハーを文字の上におく

と、下地の文字が透けて見える。まるでガラスのようである。原料からの混入はない。しかし、GaAs 基板側から蒸発したAsなどの混入によりうすい黄色、薄茶色、暗灰色を帯びる場合もある。しかしマスク層とバッファ層がGaAs 基板からのAsの蒸発を防ぐのでGaN中へのAsの混入量は極めて少ない。その量は $10^{-17}$ 個 $\text{cm}^{-3}$ 以下である。Asの量が多いとGaNの結晶性が乱れる。LEDとした場合はAsが特性を劣化させる。しかしHVPE法によればその恐れはない。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明のGaN製造はGaAs 基板から出発する。サファイヤではない。サファイヤ基板は後から除去できない。ところがGaAsは王水で時間を掛けて除去することができる。先に説明したようにGaAs 基板は1970年代に盛んに試みられ一旦は見込み無しとして見捨てられた手法であった。それをなぜにいまになって取り上げるのか？ラテラル成長法という有力な薄膜成長法を本発明者が新たに見いだしたからである。これは島状の窓を有するマスクによってGaAs 基板を覆い、孤立した窓からGaNを独立に成長させる手法である。本発明者等が開発したこの手法がGaAs 基板上のGaNを現実的な意味あるものにしたのである（特願平10-078333号）。

【0023】GaNは六方晶系である。（0001）面は六回対称性がある。GaAsは立方晶系であるから（100）や（110）面は3回対称性を持たない。そこでGaAs（111）A面或いはB面を基板として用いる。これは三回対称性のある軸に直交する面である。A面というのはGa原子が露出している面である。B面はAs原子の露呈している面である。

【0024】図3はラテラル成長に使うマスクの一部を示す。マスクは直接にはGaNが付かないような $\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\text{SiO}_2$ などが良い。マスク厚みは100nm～数100nmである。等間隔に窓を有するマスクである。窓は小さい正方形である。数 $\mu\text{m}$ 直径の小さな窓である。これは別段丸でも三角でも楕円、六角形などでも良い。微細な加工であるから丸や楕円の方が加工しやすい。配列が重要である。[11-2]方向に列をなして並ぶ。間隔をLとする。それと直交する[-110]方向に隣接する列は半ピッチずれている。隣接列との距離をdとする。好ましくは $d = 3^{1/2}L/2$ とする。つまり正三角形の頂点に窓が配置されるのが最も良い。例えば窓を1辺2 $\mu\text{m}$ の正方形とし、窓ピッチLを6 $\mu\text{m}$ 、列間隔dを5 $\mu\text{m}$ と言うようにすることもできる。そのような正三角形分布の窓が良いのは、図5のように隣接窓から成長したGaNが同時に境界を接するようになるからである。しかしながら、dやLが多少上記の式から外れても良い。またストライプ状の窓を有するマスクでもGaNを成長させることはできる。ストライプ状の窓を用いると、マスク面全面がGaNで覆われるまでの時

間が短いという長所がある。ただしやはり欠陥が多く反りの大きくなる傾向がある。

【0025】窓付きのマスク越しにGaNを成長させるラテラル成長法はつぎのような意味を持つ。マスクとGaNが直接には結合しないから下地のGaAsと薄膜GaNが結合するのは窓の部分だけである。通常のGaN成長の場合には、バッファ層上で、数多くの核生成がなされ、互いに犇めき合って成長して行く。その際多くの欠陥が導入される。本発明のようにマスクがある場合

10 は、マスクからはみ出して横方向に成長する分を妨害するものはない。妨害がないから殆ど欠陥なく成長すると考えられる。接合面積が狭いから高温で成長後、温度を下げて熱応力が緩和される。全面積で密合している場合に比較して窓だけでつながっているラテラル成長層は熱応力がよほど小さくなる。それだけだとのような配列分布の窓でも良い事になる。そうではなくて、図5のように正六角形が同時に接触し、以後均等な厚みに成長する可能性があるような窓分布が望ましいのである。なお図4、5の正六角形は、六角錐の底部の形状を示したものである。

【0026】マスクをつけるにはGaAs 基板の全体にマスク材料を被覆し、フォトリソグラフィによって等間隔に窓を開けるようにする。同じ状態を図6（1）に断面によって示している。

【0027】この後比較的低温450℃～500℃程度で、HVPE法によって数10nm～100nm程度の薄いGaNバッファ層を形成する。マスクより薄いから、バッファ層は窓内に孤立して存在する。図6（2）はその状態を示している。

30 【0028】800℃～1050℃程度の高温にして、HVPE法でGaNエピタキシャル層を形成する。この時バッファ層は結晶化する。図4のように孤立した窓で核発生したGaN結晶は通常六角錐を形成する。核発生後、六角錐が高さ方向と底部側方に次第に成長する。底面は六角形状に広がり窓を埋める。やがてGaNはマスクをこえて広がる。それも六角錐の形状を保持したままである。図5のように隣接窓からの結晶と接触し上に向けて成長する。このエピタキシャル成長層の厚みによって基板結晶の大きさが決まる。1枚のウエハーは70 $\mu\text{m}$ ～1mmの厚みをもつのでその程度の厚みであれば良い。これが図6（3）の状態である。上記のような成長過程をとるので、成長表面は荒れていて擦りガラス状である。透明とするためには研磨しなければならない。

【0029】さらに王水によってGaAs部分をエッチング除去する。マスクの部分は研磨によって除く。図6（4）の状態になる。これは1枚のGaN結晶である。透明であり自立している。1枚のウエハーだけを作るのであればこれで終わりである。

50 【0030】さらに複数のウエハーを製造したいのであれば、この基板を種結晶として、さらにエピタキシャル

成長させる。図7はこれを示す。図7(1)はGa<sub>2</sub>N基板の上にHVPE法によってさらに厚くGa<sub>2</sub>Nをエピタキシャル成長したものを示す。円柱径のGa<sub>2</sub>Nインゴットになる。厚みは10mm以上とする。側面に支持部材を固定し、内周刃スライサーなどによって1枚1枚ウェハーに切り出して行く。図7(2)はこれを示す。アズカットウェハーを研磨して図7(3)のように透明平滑なGa<sub>2</sub>Nウェハーができる。この場合、AsはGa<sub>2</sub>N結晶に混入しない。

【0031】本発明においてエピタキシャル成長に用いるHVPE法を図8によって説明する。縦長の反応炉1を円筒形のヒータ2が取り囲んでいる。反応炉1の上頂部には原料ガス導入口3、4がある。原料ガス導入口3からはHCl+H<sub>2</sub>の原料ガスが導入される。H<sub>2</sub>はキャリアガスである。その直下にはGa溜5がある。ここには金属Gaを收容しておく。融点が低いからヒータ2によって加熱されGa融液6になる。HClがGa融液に吹き付けられるから、Ga+HCl→GaClという反応が起こり塩化ガリウムGaClができる。このGaClとキャリアガスH<sub>2</sub>の混合ガスが反応炉中の空間を下方に運ばれる。原料ガス導入口4はより下方に開口する。アンモニアNH<sub>3</sub>+水素H<sub>2</sub>の混合ガスがここから反応炉内に導入される。GaClとNH<sub>3</sub>により、GaCl+NH<sub>3</sub>→Ga<sub>2</sub>Nの反応が起こる。

【0032】サセプタ7はシャフト8によって回転昇降自在に設けられる。サセプタ7の上にはGaAs基板9またはGa<sub>2</sub>N基板が取り付けられる。基板は加熱されているから気相反応した生成物Ga<sub>2</sub>Nが基板の上に付着する。排ガスは排ガス出口10から排出される。HVPE法はGa金属を原料として使う。そしてGaClを中間生成物として作る。これが特徴である。

【0033】エピタキシャル成長は原料を気体にしなくてはならないがGaを含む気体というものはない。Ga自体は30℃以上で液体である。気体にするため有機金属を使うのがMOC法、MOCVD法である。気体にはなるが炭素を含むからGa<sub>2</sub>N結晶に炭素が不純物として混入してしまう。HVPE法はGaを加熱して液体にし、HClと反応させGaClにする。優勢な水素ガスによって気体として運ばれるのである。有機金属を使わないから炭素が不純物として結晶中に入らない、という長所がある。

【0034】本発明によって作られたGa<sub>2</sub>N単結晶基板は、ノンドープであるがn型である。キャリア濃度は1×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>程度である。n型の伝導性を与えるものは原料ガスに微量含まれる酸素であることを本発明者は見いだした。HVPE法炉中の酸素分圧を制御することによってキャリア濃度を1×10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>～1×10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>の範囲で制御できる。酸素分圧を制御することによって、電子移動度は80cm<sup>2</sup>/Vs～800cm<sup>2</sup>/Vsの範囲に調整できる。比抵抗は1×

10<sup>-4</sup>Ωcm～1×10Ωcmの範囲で制御可能である。キャリア濃度は5×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>～10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>の範囲が望ましく、比抵抗は5×10<sup>-2</sup>Ωcm以下の範囲がさらに望ましい。

【0035】こうして作られたGa<sub>2</sub>N基板は優れた特徴がある。広い。自立膜である。透明である。無色である、などの性質である。ただし成長条件により黄色、薄茶色、暗灰色である。光デバイス用基板としては光の吸収が少ないことが要件である。だから無色透明であることが要求される。Ga<sub>2</sub>N基板として重要なことである。基板の透明度はLambert-Beer則により記述され次の式で与えられる。

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

ここでI<sub>0</sub>は入射光の強度、Iは観測光の強度、αは吸収係数、xは基板の厚さである。αが小さいほど光の透過度が高く透明であることを示している。本発明によって得られたGa<sub>2</sub>N基板の吸収係数は、400nm～600nmにわたって低く、Ga<sub>2</sub>N基板はこれらの波長の光に対し高い透明度を有している。両面を研磨したGa<sub>2</sub>N基板について吸収係数を測定した。本発明によれば、この波長帯で吸収係数が120cm<sup>-1</sup>以下のものを容易に得ることができた。さらに吸収係数が80cm<sup>-1</sup>以下のものをも作製できた。光デバイス用基板としては吸収係数が小さければ小さい程よい。しかしながらそれだけでは不十分である。まだまだ問題がある。それはなにか？歪と内部応力の問題である。内部応力が大きいと反りが甚だしくなりフォトリソグラフィなどウェハープロセスに支障を来す。

【0036】加熱したGaAs基板の上にGa<sub>2</sub>Nを成長させて常温に下ろして装置から複合体を取り出す。熱膨張係数が違うから、降温することによって歪が異なる。図9のようにGa<sub>2</sub>N/GaAs複合体が撓む。Ga<sub>2</sub>Nには応力が発生している。GaAsにも反方向きの応力が発生している。応力には2種類のものがある。熱応力と真性応力である。熱応力は熱膨張係数の異なる二つの異質材料が張り合わされているときに温度変化があることによって発生するものである。

【0037】もしも熱応力だけだとすると、GaAs基板を除去すると熱応力も消失する。それゆえ図10のようにGa<sub>2</sub>Nは平坦になる筈である。真性応力があるとそうはいかない。GaAs基板を取り外しても尚Ga<sub>2</sub>Nに残留する応力がある。そのために図11のようにGa<sub>2</sub>N自体が歪む。この反りはGaAsとは無関係に表面と裏面の応力の相違、厚み方向の応力の傾斜のために現れる。

【0038】1970年代にGaAs基板上にGa<sub>2</sub>Nを巧みに成長させることができなかったのは真性応力が大きかった事も原因している。熱応力も含めた内部応力が大きすぎてGa<sub>2</sub>Nが多量の欠陥をもち剥落したりした。真性の内部応力を減らすための工夫が実は先述のマスク

を用いるラテラル成長法である。孤立した窓を多数マスクに作っておき、ここからGaNバッファ層を成長させさらにエピタキシャル層を重ねて成長させる。内部応力の原因は転位などの欠陥にあると考えている。転位から切り離されているのでマスク上に成長した部分が低欠陥化しており、これによって内部応力を減らすことができる。

【0039】それはいいのであるが、やはりなにがしかの内部応力が残留する。ためにGaN基板が反る。反りが大きいとウエハープロセスにかからない。反りを評価し許容される反りの上限を決めなければならない。

【0040】図12に反りの測定法あるいは表現法の定義をしめす。一定直径のウエハーにして平坦なテーブルの上において、中心の隆起Hを測定する。例えば2イン

チ直径のウエハーに換算して、中心の浮き上がりHを求める。Hが一つの測定法であり表現法である。

【0041】反りはウエハーの曲がりの曲率 $\xi$ 或いは曲率半径Rによっても定義でき表現できる。 $R = D^2/8H$ あるいは、 $\xi = 8H/D^2$ によって換算できる。Dはウエハーの直径である。2インチウエハーの場合はD=50mmである。

【0042】反りまたは撓みというものは外部に現れる現象であるから直接に測定することができる。内部応力は内在的なポテンシャルであるから簡単に測定できない。

【0043】円板が曲率 $\delta$ で撓むときの内部応力は

【0044】

【数1】

$$\sigma = \frac{Eb^2\delta}{3(1-\nu)I^2d}$$

【0045】によって与えられる。 $\sigma$ は内部応力、Eは剛性率、 $\nu$ はポアソン比、bは基板の厚さ、dは薄膜厚さ、Iは基板直径、 $\delta$ は撓み(Hに当たる)である。I=50mmとした場合は、上の定義で $\delta = H$ に当たる。これは薄膜の内部応力を撓みから計算するStoneyの式という。薄膜だけにしてしまうので(GaN単層であるから)d=bとして、

【0046】

【数2】

$$\sigma = \frac{Ed\delta}{3(1-\nu)I^2}$$

【0047】この式によって、撓み $\delta$ から $\sigma$ を計算した。反りと、曲率半径と内部応力の関係はつぎのようである。基板厚さが一定の時、内部応力が大きくなればなるほど、反りは大きく、曲率半径は小さくなる。内部応力が一定の場合、基板厚さが厚くなればなるほど、反りは低減し、曲率半径は大きくなる。本発明者らによるGaN基板については、基板上へのデバイスプロセスの容易さ、基板強度を勘案し、反り、曲率半径、内部応力の許容範囲を検討した。

【0048】ウエハの厚さによって適当な値が変わるのであるが、一般的にいうと、

1. 曲率半径R 600mm以上(曲率が $1.67 \times 10^{-3} \text{mm}^{-1}$ 以下)

2. 反りH(50mm直径で) 0.55mm以下

3. 内部応力 $\sigma$  7MPa以下

【0049】つまり、本発明者がウエハに課した条件は、 $R \geq 600 \text{mm}$ 、 $H \leq 0.55 \text{mm}$ 、 $\sigma \leq 7 \text{MPa}$ である。さらに内部応力は3MPaであるとより好ましい。曲率半径は750mm以上であるとさらに良い。

【0050】本発明において、1枚のGaN基板を製造する方法の他に、GaN基板を種結晶としてその上にGaNを厚くエピタキシャル成長させ単結晶インゴットを製造する方法も採用している。その場合は厚みを10ミリ以上にして、数十枚のウエハを切り出すようにする。インゴットが厚いから反りは小さい。反りが少ないから精度良くスライスできる。厚さが大きいので低転位化が進んでいる。スライスして切り出したウエハも低転位である。そのため反りも少ない。

【0051】

【実施例】[実施例1(HVPE法ラテラル成長によるGaN単結晶1枚の作製)] GaAs(111)A基板を反応容器内に設置した。基板サイズは30mm径の円形基板とした。常圧(大気圧)CVD装置でGaAs基板上に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>層を厚さ0.1 $\mu\text{m}$ になるように形成した。これに規則的な分布をする窓をフォトリソグラフィによって開けた。窓は3種類のものを採用した。図3に示す千鳥ドット窓と、<11-2>ストライブ窓、<1-10>ストライブ窓の3種である。

1. 千鳥ドット窓…図3～5に示すように、GaAs<11-2>に平行な直線上に並び隣接する窓群が半ピッチずれている。 $d = 3.5 \mu\text{m}$ 、 $L = 4 \mu\text{m}$ 。

50 2. <11-2>ストライブ窓…<11-2>方向に平



行な長窓（ストライプ）のマスク。ストライプの幅が  $2\ \mu\text{m}$ 、間隔  $2\ \mu\text{m}$ 、ピッチ  $4\ \mu\text{m}$ 。

3.  $\langle 1-10 \rangle$  ストライプ窓  $\cdots \langle 11-2 \rangle$  方向に平行な長窓（ストライプ）のマスク。ストライプの幅が  $2\ \mu\text{m}$  で間隔が  $6\ \mu\text{m}$ 。ピッチは  $8\ \mu\text{m}$  である。

【0052】このような窓を開けた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  をマスクとして使って、 $\text{GaN}$  バッファ層とエピタキシャル層を成長させる。

#### (1) $\text{GaN}$ バッファ層の形成

周期的な窓を有するマスクによって覆われた  $\text{GaAs}$  基板を  $\text{HVPE}$  装置の中に設置した。 $\text{HVPE}$  装置を真空中に引いて  $\text{GaAs}$  基板を約  $500^\circ\text{C}$  に加熱した。石英の  $\text{Ga}$  溜を  $850^\circ\text{C}$  以上に加熱し  $\text{Ga}$  融液とする。原料ガス導入口から水素ガス  $\text{H}_2$  と塩化水素ガス  $\text{HCl}$  の混合ガスを  $\text{Ga}$  溜に導き、塩化ガリウム  $\text{GaCl}$  を合成した。別の原料ガス導入口から水素  $\text{H}_2$  とアンモニア  $\text{NH}_3$  の混合ガスを導入し、 $500^\circ\text{C}$  に加熱された基板近傍で  $\text{GaCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN}$  の反応を起こさせ  $\text{GaAs}$  基板に、 $\text{GaN}$  を堆積させる。これによって  $\text{GaAs}$  基板上に約  $70\text{nm}$  の  $\text{GaN}$  バッファ層を形成する。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は  $\text{GaN}$  成長抑制作用があり  $\text{Si}_3\text{N}_4$  マスクの上には  $\text{GaN}$  は堆積しない。バッファ層 ( $70\text{nm}$ ) はマスク ( $100\text{nm}$ ) より薄い。だから窓の  $\text{GaAs}$  の部分だけに  $\text{GaN}$  バッファ層ができる。

#### 【0053】(2) $\text{GaN}$ エピタキシャル層の形成

$\text{HCl}$  の導入を停止した。基板温度を  $500^\circ\text{C}$  から約  $1000^\circ\text{C}$  まで上げた。再び  $\text{HCl}$  を  $\text{Ga}$  溜に向けて導入する。以前の工程と同じように、 $\text{Ga}$  と  $\text{HCl}$  の反応によって塩化ガリウム  $\text{GaCl}$  を合成する。水素ガスがキャリヤとして流れているから  $\text{GaCl}$  は下方へともに流

マスク形状の相違する3つの試料についての

キャリア濃度、電子移動度、比抵抗

試料No	マスク窓	キャリア濃度 $\text{cm}^{-3}$	電子移動度 $\text{cm}^2/\text{Vsec}$	比抵抗 $\Omega/\text{cm}$
試料1	千島ドット	$3 \times 10^{18}$	200	$8.3 \times 10^{-3}$
試料2	ストライプ	$6 \times 10^{18}$	150	$6 \times 10^{-3}$
試料3	ストライプ	$1 \times 10^{19}$	120	$3.5 \times 10^{-3}$

【0056】ノンドープなのであるが  $n$  型の電子伝導型である。結晶性の維持を考えるとキャリヤ濃度は低い方が良く、電子移動度は高い方が良い。しかし比抵抗は高い方が良いのである。これら電気的特性は成長条件により変化する。ストライプマスクは内部応力低減という点で不完全である。これらサンプルは透明な薄茶色である。波長  $400\text{nm} \sim 600\text{nm}$  での吸収係数は、 $40\text{cm}^{-1} \sim 80\text{cm}^{-1}$  であった。 $\text{As}$  の含有量を調べたところ、 $9 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  であった。

【0057】[実施例2 ( $\text{HVPE}$  ラテラル成長  $\text{GaN}$  種結晶、 $\text{HVPE}$  法  $\text{GaN}$  厚付け)]  $2\text{インチ}$  径の  $\text{GaAs}$  ( $111$ )  $\text{A}$  面を基板とした。その上に  $\text{SiO}_2$  の絶縁膜を形成した。フォトリソグラフィによって図3のような窓を設けた。

れる。アンモニア  $\text{NH}_3$  と  $\text{GaCl}$  が加熱された基板の近傍で反応し  $\text{GaN}$  ができる。これが窓の中のバッファ層の上にエピタキシャル成長する。マスク厚み ( $100\text{nm}$ ) を越えるとマスクの上に  $\text{GaN}$  結晶が正六角形状に広がって行く。ただしマスク全面が  $\text{GaN}$  で覆われるまでは、 $\text{GaN}$  結晶は六角錐である。図4、図5は六角錐の底面部の状況を模式的に示したものである。窓は正三角形の頂点位置にあるからそこから正六角形状に広がった  $\text{GaN}$  は隣接窓から広がってきた結晶と丁度きびすを接することになる。成長速度は等しいので正六角錐の結晶は限無く接触する。 $\text{GaN}$  結晶層がマスクの上面を限無く覆い尽くすと、今度は上方へ  $\text{GaN}$  が堆積してゆく。成長速度は  $50\ \mu\text{m}/\text{H}$  である。約  $100\ \mu\text{m}$  の厚みのエピタキシャル層を成長させた。このように無数の小さい窓から独立に核発生させ結晶成長させる (ラテラル成長) ので  $\text{GaN}$  の中の内部応力を大幅に低減することができる。表面は擦りガラス状であった。

#### 【0054】(3) $\text{GaAs}$ 基板の除去

次に試料をエッチング装置の中に設置した。王水によって約  $10$  時間エッチングした。 $\text{GaAs}$  基板が完全に除去された。 $\text{GaN}$  だけの結晶になった。両面を研磨して  $\text{GaN}$  単結晶基板とした。これは自立膜であった。マスクの窓寸法と窓ピッチ  $L$ 、隣接列との距離  $d$  を変えその他はほぼ同じ条件で3つの試料について  $\text{GaN}$  成長させた。試料1は千島ドット窓 (窓  $2\ \mu\text{m}$  角、 $L = 4\ \mu\text{m}$ 、 $d = 3.5\ \mu\text{m}$ )。試料2は  $\langle 11-2 \rangle$  ストライプマスクである。試料3は  $\langle 1-10 \rangle$  ストライプマスクである。

#### 【0055】

【表1】

#### (1) $\text{GaN}$ バッファ層の形成

【0058】マスクを有する  $\text{GaAs}$  基板を  $\text{HVPE}$  装置に設置した。図8の装置を使うが、 $\text{Ga}$  溜5は  $800^\circ\text{C}$  に加熱した。原料ガスとしては、 $\text{H}_2 + \text{HCl}$  を  $\text{Ga}$  溜に導き、 $\text{H}_2 + \text{NH}_3$  は基板に直接に導いた。約  $500^\circ\text{C}$  (基板温度) の低温において、 $\text{GaN}$  バッファ層を形成した。バッファ層厚みは  $80\text{nm}$  である。

#### (2) エピタキシャル層の形成

ついで基板温度を  $1000^\circ\text{C}$  に上げた。同じ原料ガスを使って、 $\text{GaN}$  エピタキシャル層  $80\ \mu\text{m}$  を形成した。

#### (3) $\text{GaAs}$ の除去

$\text{GaN}/\text{GaAs}$  基板を  $\text{HVPE}$  装置から取り出した。鏡面状に  $\text{GaN}$  連続膜が生成されていることを確認した。これを王水中で  $\text{GaAs}$  基板をエッチング除去し

た。

#### 【0059】(4) GaNの厚付け

これを十分に洗浄した。図6(4)のような状態になる。GaNだけになったものをふたたびHVPE装置にセットした。基板温度を1020℃として、HVPE法によってGaNを厚付けしGaNのインゴットを得た。図7(1)に示す状態である。このインゴットは中央部が少し窪んだ形状であった。最低高さは約20mm、外径55mmのインゴットであった。

#### 【0060】(5) スライサーによるウェハーの切り出し

円周刃スライサーによってインゴットを軸方向に直角な方向に切り出した。図7(2)に示すようである。外径約50mm、厚み350μmのGaN単結晶基板20枚を得た。GaNを分析したところ、As、炭素ともにバックグラウンドのレベルであった。ひ素(As)、炭素が、GaNのなかに殆ど含有されていない事が分かる。

#### 【0061】(6) 研磨

さらにラッピング研磨、仕上げ研磨をした。図7(3)のような透明ウェハーである。機械加工をしているため基板には反りは無かった。

#### 【0062】(7) 電気的特性の測定

インゴットの上端(成長終期の分)から取ったウェハーの電気的特性を測定した。n型でキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。電子移動度は $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。比抵抗は $0.017 \Omega \text{ cm}$ であった。

【0063】インゴットの下端(成長初期の分)から取ったウェハーの電気的特性はつぎのようであった。n型でキャリア濃度は $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、電子移動度は $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。比抵抗は $0.01 \Omega \text{ cm}$ であった。これは両極端の部位の電気的特性である。中間部は中間的な値になるであろう。

#### 【0064】(8) 光吸収の測定

これらのウェハーは透明であり暗灰色か無色であった。波長400nm~600nmにおける吸収係数は $20 \text{ cm}^{-1} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$ であった。

#### (9) LEDの作製

GaN基板ができたので、その上にInGaNを発光層とするLEDを作製した。従来のサファイヤ基板のものと比較して、発光輝度が約5倍に向上した。発光輝度が向上した理由は、転位の減少による。従来のサファイヤ基板LEDでは活性層内に多くの貫通転位が存在していたが、GaN基板の本発明のLEDは貫通転位が大きく減少しているからである。

【0065】[実施例3(MOCラテラル成長GaN種結晶、HVPEGaN厚付け)] GaAs(111)B面を基板として用いた。SiO<sub>2</sub>を基板に付けフォトリソグラフィによって[1-10]方向に延びるストライプ窓を形成した。

#### 【0066】(1) GaNバッファ層の形成

有機金属塩化物気相成長法(MOC法)によって約490℃の低温で基板上に90nmの厚みのGaNバッファ層を形成した。

【0067】(2) GaNエピタキシャル層の形成  
同じ装置において、基板温度を約970℃に上げて、GaNエピタキシャル層を25μmの厚さに形成した。

#### (3) GaAs基板の除去

MOC装置からGaN/GaAs試料を取り出した。鏡面のGaN単結晶が成長していた。ストライプマスクの方向は、GaNの[11-20]方向であった。つまりGaAsの[1-10]方向にGaNの[11-20]方向が成長するというのである。王水によってGaAs基板を溶解除去した。

#### 【0068】(4) GaNの厚付け成長

25μm厚みのGaNを種結晶として、HVPE装置にセットした。1000℃に加熱しHVPE法によってGaNを厚くエピタキシャル成長させた。円柱状で最低高さが約3センチのGaNインゴットを育成した。

#### 【0069】(5) 内周刃スライサーによるウェハー切り出し

内周刃スライサーによってインゴットを軸直角方向に400μmの厚みに切り出した。25枚のアズカットウェハーを切り出すことができた。

#### 【0070】(6) 研磨

切り出したウェハーをラッピング研磨、仕上げ研磨した。製品としてのGaN単結晶ウェハーを得た。

#### (7) 電気特性の測定

ウェハーの電気的特性を測定した。n型であって、電子移動度は $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。比抵抗は $0.05 \Omega \text{ cm}$ であった。

【0071】この実施例ではGaN自体を種結晶として、GaN単結晶を厚く成長させている。厚い単結晶GaNを成長させこれをスライサーで切断しているから一挙に25枚もの基板が作製できる。製造コストは、1枚1枚GaAsから成長させる場合に比較して64%に低下した。基板の製造を低コスト化できる。品質管理も含めた1枚当たりの製造時間も大きく短縮できた。GaNを分析したところ砒素(As)、炭素(C)ともにバックグラウンドのレベルであった。

【0072】マスクの窓は正三角形の頂点にある位置に窓を穿つマスクが最も良い。しかしストライプ(縞状)の窓をもつものであっても良い。それなりの内部応力低減の効果がある。マスク上のラテラル成長によって、結晶内の低欠陥化が進み内部応力が低減される共にGaAsとGaNの接触面積が減り内部応力を緩和できる。ために温度変化が大きいにもかかわらず反りの発生を抑制することができる。

【0073】[実施例4(総流量と表面モフォロジー・内部応力の関係)] [1-100]ストライプマスク、[11-2]ストライプマスク、ドットマスクを使いH

VPE法によってGaNウエハを作製した。原料ガスは $H_2 + NH_3$ と $H_2 + HCl$ である。原料ガスの総流量を増やすと表面モフォロジーが改善される。しかし内部

応力は増える傾向が認められた。

【0074】

【表2】

表面モフォロジーと反りの関係

試料記号	温度 (℃)	時間 (分)	Ga分圧 (kPa)	NH <sub>3</sub> 分圧 (kPa)	表面 状態	膜厚 (μm)	曲率半径 (mm)	内部応力 (MPa)
イ	1030	180	1	4	平坦	35	54	26
ロ	1030	180	1	6	平坦	40	58	28
ハ	970	180	2	6	荒れ	120	1000	4
ニ	970	180	1	6	平坦	60	225	11
ホ	970	180	1	6	平坦	40	61	26
ヘ	1020	240	2	6	荒れ	300	10417	1.2
ト	1020	240	2	6	平坦	120	167	29
チ	1030	240	1	6	平坦	70	125	23
リ	970	360	2	6	荒れ	200	1488	5.4
ヌ	970	180	2	12	荒れ	200	1359	5.9
ル	970	180	2	24	荒れ	200	2604	3.1

【0075】これらのうち、イ、ロ、ニ、ホ、ト、チ、の6つはAグループであり、ハ、ヘ、リ、ヌ、ルの5つはBグループである。

(A) Ga分圧は1kPa ( $10^{-2}$ atm)である。970℃でバッファ層・マスクの上にGaNを1時間成長させ、1030℃でさらに3時間GaNを成長させた。合計4時間のエピタキシャル成長である。図13に白丸○によってその結果をしめす。6個の試料がある。これらは表面は平坦でありモフォロジーは良好である。ところが内部応力は大きい。クラックが発生した試料もある。図13において横軸は膜厚(μm)である。膜厚は5μm~120μmに分布している。縦軸は内部応力(GPa)である。○の試料は内部応力が2MPa~40MPaである。ほとんどが10MPaより大きい内部応力を呈する。しかし内部応力は7MPa以下( $7 \times 10^{-3}$ GPa)が好ましい。

(B) Ga分圧は2kPaである。970℃でバッファ層・マスクの上にGaNを6時間エピタキシャル成長させた。試料の数は10個である。図13に同じように示す。膜厚は70μm~300μmの間に分布する。GaN試料の表面は粗い。Rmaxは約20μmである。GaN基板寸法は20mm×20mmである。表面状態は悪いが内部応力は小さい。内部応力は図13に黒丸●によって示すように1MPa~10MPaである。目標は7MPa以下であるからこれを充たすことができる。しかし同じ条件であるのに膜厚に広ばらつき(70μm~300μm)がある。反りの曲率半径Rは $R=780\text{mm} \sim 1500\text{mm}$ である。

【0076】【実施例5(曲率半径の関係)】前例と同じ(A)の試料6枚と、(B)5枚の試料について膜厚と曲率半径の関係について調べた。触針法によって反りを評価した。図14にその結果を示す。横軸は膜厚(μm)である。縦軸は曲率半径である。曲率半径は600

mm以上が好ましい。

(A) 970℃1時間+1030℃3時間成長の試料Aは膜厚が薄く表面は平坦であるが反りが大きい。曲率半径は200mm以下である。曲率半径の望ましい範囲は600mm以上である。6個の試料の全てが目標に達しない。

(B) 970℃6時間成長の試料Bは膜厚が厚く、表面は粗面化しているが、内部応力が小さく、反りも小さい。5個のB試料のすべては600mmという望ましい範囲をこえている。マスクなし成長では、曲率半径が極めて小さくて反りが大きい。1970年代のGaAs基板の試みが失敗したのはそのような理由にもよる。

【0077】【実施例6(研磨)】試料Aは研磨に失敗した。試料Bのうち、膜厚150μm、内部応力4MPa、曲率半径1030mm、 $R_{max} 20\mu\text{m}$ の試料について研磨した。研磨により膜厚は80μmに減った。曲率半径は研磨後650mmに減っている。研磨によって表面粗さは $R_{max} 7.2\text{nm}$ 、 $R_a 2\text{nm}$ に減少した。研磨は表面を平滑にしているが、反りを増大させる場合もある。

【実施例7(ウエハ内の内部応力の異方性)】ストライプマスクを使用してGaN成長した場合と、ドットマスクを使用してGaN成長した場合の内部応力を比較した。図15に示したのは、マスクと内部応力の関係を示すグラフである。GaAsウエハ上に、 $\langle 1-10 \rangle$ 方向に伸びるストライプマスクを作製し平均膜厚(膜の厚さはバラツキがあるのでこれを平均化したもの)120μmのGaNを成長させたもの、実施例1と同様のドットマスクを使用し、平均膜厚160μmのGaNを成長させたもの、を使用した。成長の条件はいずれも、Ga分圧 $1 \times 10^{-2}$ atm(1kPa)、NH<sub>3</sub>分圧0.24atm(24kPa)、成長時間970℃、成長時間240分である。成長の後、冷却してGaAs基板を

除去した。Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>自立膜としGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>の内部応力をX線によって調べた。その結果を図15に示す。ドットマスクを使用して製造したGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板は、異方性が極めて少なく内部応力も小さい。それに反してストライプマスクを使用して製造したGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板は、ストライプ方向とそれに直交する方向に異方性がある。とくにストライプに平行な方向に大きい反りが現れる。垂直方向に比較して10倍もある。図15の方位はGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>結晶に関する方位である。Ga<sub>0.9</sub>Asの<11-10>はGa<sub>0.9</sub>Nの<11-20>に、Ga<sub>0.9</sub>Asの<11-2>は、Ga<sub>0.9</sub>Nの<11-10>に、Ga<sub>0.9</sub>Nの<11-20>と<11-10>は直交する。

#### 【0078】

【発明の効果】本発明は大型のGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>単結晶ウエハを提供する。ラテラル成長法によるからGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>結晶中の転位等の欠陥が少ない。炭素を使わない手法によってGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>を厚付けするから透明度の高いウエハとなる。ラテラル成長であるから内部応力が小さく抑えられ反りも少ない。反りが僅かでフォトリソグラフィなどの既存のウエハプロセスを使うことができる。このGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>単結晶ウエハをGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>発光素子の基板として利用することができる。薄膜部分と基板が同一であるから反りが出ない。内部応力も小さい。したがって転位密度も少なくなる。発光効率が上がる。Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>LED、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>LDの寿命が伸びる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>結晶を成長させるための基板材料とGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>との熱膨張係数、格子定数の差を、x、y座標に示すグラフ。

【図2】サファイヤ基板上にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エピタキシャル成長させた場合に、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜厚が変化することによって格子定数が滑らかに変化することを示すグラフ。

【図3】千鳥型点状窓マスクをGa<sub>0.9</sub>As（111）A面に固定したものの平面図。

【図4】マスク窓から露呈した部分にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>バッファ層をエピタキシャル成長させた状態の平面図。

【図5】Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>をマスク、バッファ層の上にさらにエピタキシャル成長させ隣接窓からの結晶が相会した時に状態を示す平面図。

【図6】Ga<sub>0.9</sub>As基板の上にマスクを載せてGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>バッファ層、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エピタキシャル層を成長させ、Ga<sub>0.9</sub>As基板をエッチング除去する工程を示す工程図。（1）はGa<sub>0.9</sub>As（111）基板上にマスクを形成した工程の

図。（2）はマスクによって覆われていない部分にバッファ層を成長させた工程の図。（3）はバッファ層、マスクの上にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>エピタキシャル層を成長させた工程の図。（4）はGa<sub>0.9</sub>As基板を除去しGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>の自立膜となった状態を示す図。

【図7】Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板の上にさらにGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>を厚く成長させてGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>インゴットを作りこれを切断してウエハにする工程を示す図。（1）はGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板に厚付けしたGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>インゴットの図。（2）はインゴットを内周刃スライサでアズカットウエハに切断している状況を示す図。

（3）は切り出されたウエハの図。

【図8】HVPE装置の概略断面図。

【図9】Ga<sub>0.9</sub>As基板の上にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>を成長させた複合基板が熱応力のために反っている状態を示す断面図。

【図10】もしも内部応力が0であれば、Ga<sub>0.9</sub>Asを除去した後のGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>は平坦になることを示す断面図。

【図11】もしもGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>自体のなかに内部応力が存在するならばGa<sub>0.9</sub>Asを除去しても尚歪みが残ることを示す断面図。

【図12】Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>ウエハの反りの定義を示す図。50mm直径のウエハの中央部の盛り上がりHによって反りを表現する。

【図13】ガス流量を（A）1800sccm～900sccmの一群と（B）900sccmの一群について、膜厚と内部応力の測定値の分布を示す図。黒丸が表面粗くてB群である。白丸が表面平滑でA群である。

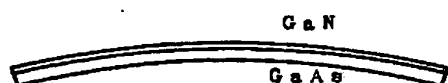
【図14】同じA群試料（30枚）とB群試料（9枚）について、膜厚と曲率半径の分布を示す図。黒丸がB群、白丸がA群である。

【図15】ストライプマスクとドットマスク使用時の内部応力の異方性を測定した結果をしめすグラフ。

#### 【符号の説明】

- 1 反応炉
- 2 ヒータ
- 3 原料ガス導入口
- 4 原料ガス導入口
- 5 Ga<sub>0.9</sub>
- 6 Ga<sub>0.9</sub>融液
- 7 サセプタ
- 8 シャフト
- 9 Ga<sub>0.9</sub>As基板またはGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板
- 10 ガス排出口

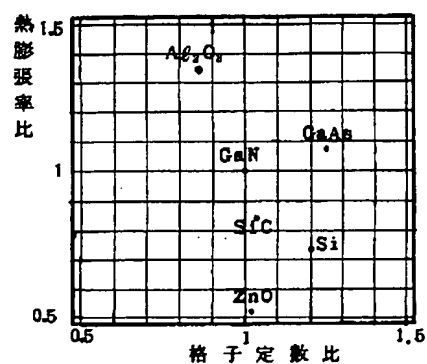
【図9】



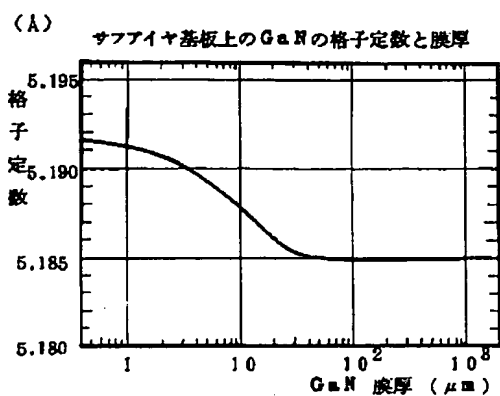
【図10】



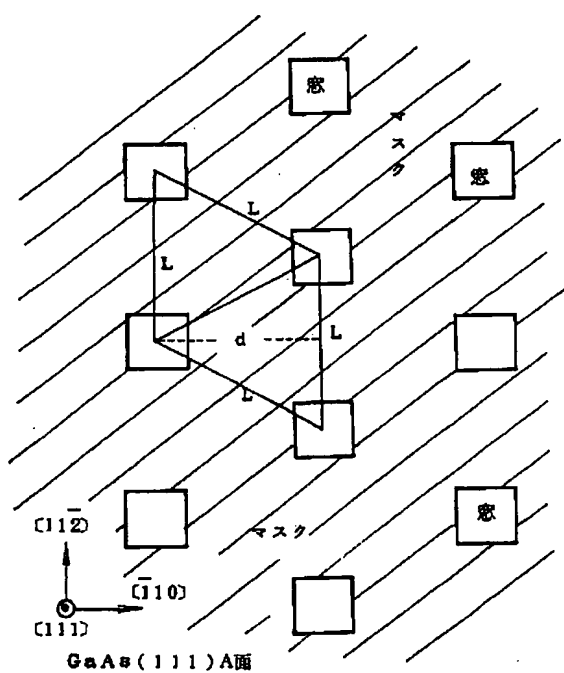
【図 1】



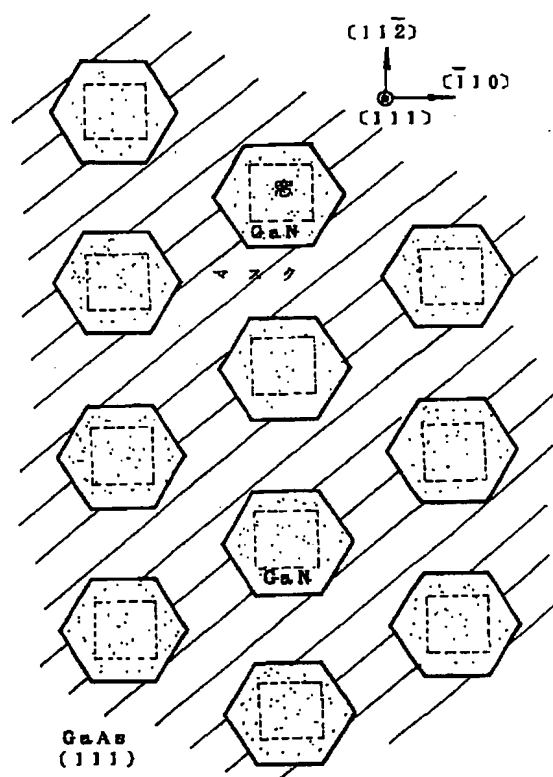
【図 2】



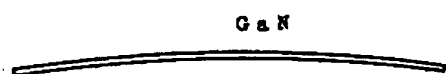
【図 3】



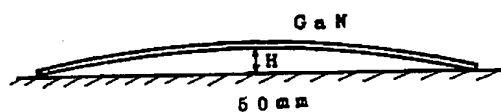
【図 4】



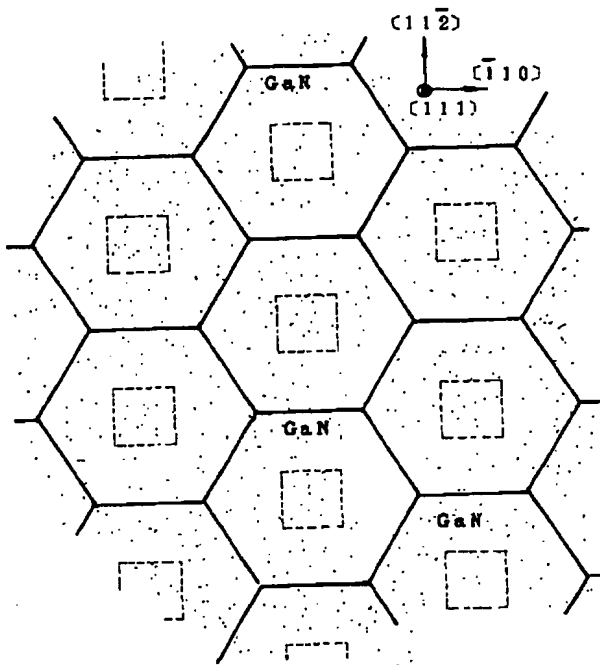
【図 11】



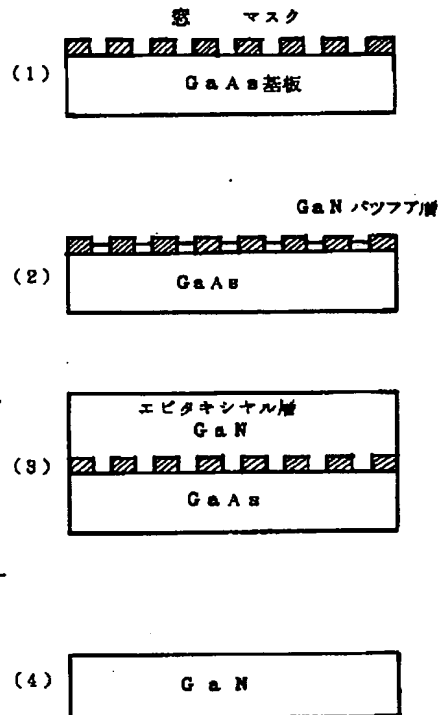
【図 12】



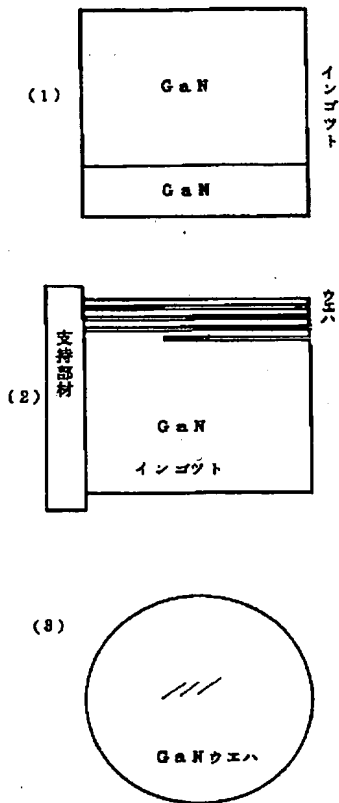
【図 5】



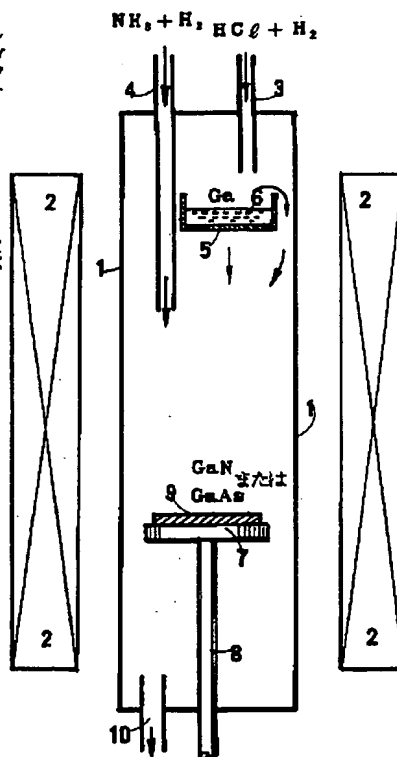
【図 6】



【図 7】

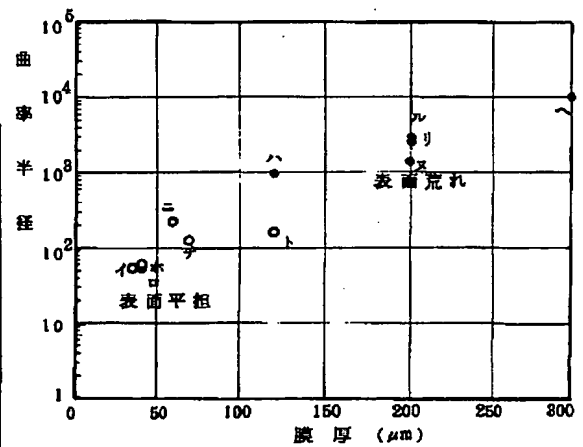


【図 8】

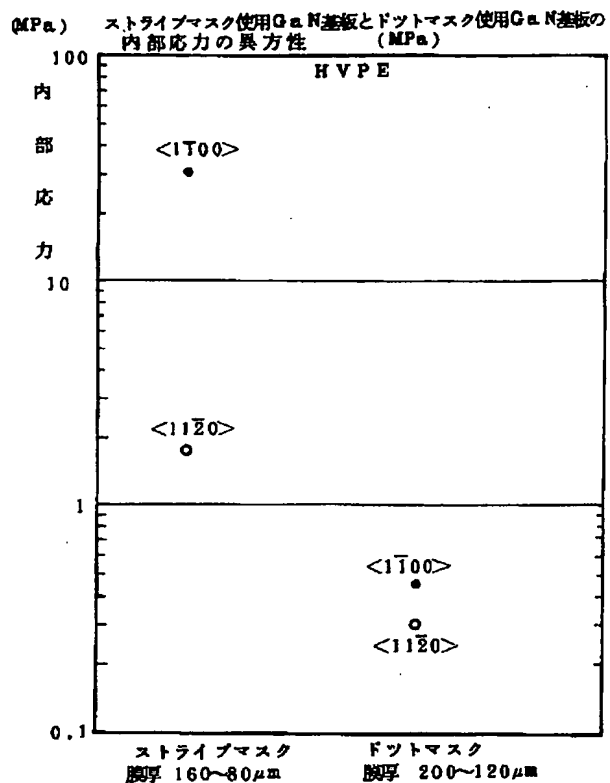


【図 14】

(mm) 表面モフォロジーと曲率半径の関係



【図 15】



(72) 発明者 岡久 拓司  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電  
気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 松本 直樹  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電  
気工業株式会社伊丹製作所内

F ターム (参考)

4G077	AA02	AB01	AB04	BE15	EB01
	EH05	FG11	FJ03	FJ05	HA12
5F041	CA23	CA35	CA40	CA64	CA67
	CA77				
5F052	AA17	AA18	CA04	DA04	DB01
	GB06	GB09	HA01	HA08	JA07
5F073	CA02	CB02	CB06	CB07	DA07
	DA35				